一般報文

(昭和 61 年 12 月 10 日受理)

ポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)の
熱および加水分解特性^{*1}東レ株式会社繊維研究所 田中三千彦・中沢俊二^{*2}THERMAL AND HYDROLYTIC DECOMPOSITIONS OF
POLY(1,4-BUTYLENETEREPHTHALATE)^{*1}By Michihiko Tanaka and Shunji Nakazawa^{*2}(Fibers and Textiles Research Laboratories, Toray Industries,
3-3-7, Sonoyama, Otsu, 520 Japan)

Thermal decomposition of poly(1,4-butyleneterephthalate) (PBT) was investigated in open and closed systems. The activation energies for the thermal decomposition of PBT in closed and open systems were 41.5 and 38.0 kcal/mol, respectively, showing that the decomposition behavior is almost the same for both systems.

Hydrolysis behavior of PBT was also studied in neutral and alkaline solutions, and compared with that of poly(ethyleneterephthalate) (PET). The results on the hydrolysis in neutral solutions showed that (1) the hydrolysis of both polyesters is a solid-liquid reaction, but can be treated as random scission of the ester linkages in the main chain, and (2) the activation energy of 21 kcal/mol, obtained for the hydrolysis of PBT is slightly lower than that of PET (27 kcal/mol). Concerning the alkaline hydrolysis, it was found that (1) the weight loss of PBT is smaller than that of PET, and (2) the molecular weights of residual polymers were almost the same as those of the starting polyesters.

(Received December 10, 1986)

1. 緒 言

プラスチックおよび繊維として広く実用化されているポリ(1,4-ブチレンテレフタレート) (以下PBTと略す) の分解特性を明らかにしておくことは製品の耐久性という観点のみならず, PBTの合成工程, 成形加工工程の条件を設定する上にも重要である。PBTの分解に

関する研究はこれまでに Passalacqua ら¹⁾, Sugimura ら²⁾, Lum ら³⁾, Kelleher ら⁴⁾ によって行われているが, いずれも特定の条件下における分解反応とそのメカニズムについてであり, PBTの合成工程, 成形加工工程の観点からPBTの分解反応を検討した例は報告されていないし, 製品が受ける多様な環境下での分解性についてはまだ十分な検討は加えられていない。特に, 成形後の製品の耐久性は熱分解反応よりもむしろ, 加水分解反応や光分解反応の方が重要となる場合が多いが, これらの分解反応についてはほとんど研究されていない。PBTより古い歴史を持ち, 詳細な研究が行われているポリエチレンテレフタレート (以下PETと略す)^{5~8)} とは対照的である。

本研究では, 種々の条件下でのPBTの熱分解反応および加水分解反応の動力学的解析を試み, 結果をPET

^{*1} この報文を「直接重合法によるポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)の合成とその性質に関する研究 (第5報), Studies on the Synthesis of Poly(1,4-butyleneterephthalate) by the Direct Polycondensation and its Properties (Part 5)」とする。

^{*2} 現在の所属: 同社 愛媛工場技術部
Present address: Technical Department, Ehime Plant, Toray Industries

のそれと比較して考察した。特に、熱分解反応に関しては、紡糸、射出成形などの実際の成形加工工程において重要である密閉系での分解挙動を通常の解放系での結果とも比較検討した。加水分解反応に関しては、中性とアルカリ性加水分解反応挙動について検討し、PETのそれと比較して考察した。

2. 実験方法

2.1 試薬

PBTは前報¹⁰⁾に記載した方法で合成した。分析用試薬、粘度測定用試薬は市販品を蒸留して使用した。また、加水分解反応にはイオン交換水を使用した。

2.2 熱分解反応

窒素気流下(解放系)での熱分解反応は、既報¹⁾の方法に準じて行った。密閉系での熱分解反応は、熔融押出機を使用し、温度と熔融滞留時間を種々に変化させて試料PBTを吐出することによって行った。

2.3 中性およびアルカリ性加水分解反応

イオン交換水あるいは所定の水酸化ナトリウム水溶液に、PBTポリマー(25mmφ×3mmの円筒状チップ)をステンレス(SUS-304)製の金網で調製したカゴに入れて浸漬し、所定温度で所定時間処理を行った。

2.4 分子量測定と末端基定量

分子量はオルソクロルフェノール、25℃での極限粘度から前報¹⁰⁾で報告した粘度～分子量関係式を用いて算出した。末端基の定量も前報¹⁰⁾と同様に行った。

2.5 黄変度測定

試料の色相の変化 Δb は東洋理化(株)製カラー測定器を用いて測定し、黄変の度合を正、青変の度合を負として表示した。

3. 結果と考察

3.1 分解反応の解析

PBTの熱分解反応はエステル結合の β 位に水素原子を持つ他のアルキレンテレフタレート系ポリエステル熱分解反応と同様に、(1)式で表されるエステル結合の開裂が第1段目の反応であることが知られている¹⁾。

(第1段反応)

(B)

(1)

本実験に使用したPBTの平均重合度は約100で、本実験の範囲内では切断されるエステル結合の割合は高々1～2%にすぎないことから、分解反応はエステル結合数について0次反応として近似することができる。すなわち

$$-\frac{dn}{dt} = k \quad (2)$$

とおける。ここで、 n は単位重量中に含まれるエステル結合の数を、 t は反応時間を、 k は反応速度定数を表す。ポリマーの重合度が十分大きく、エステル結合の開裂は統計的に起るため、末端基の効果を無視すると(3)式が、また、(3)式を積分して(4)式が得られる。

$$\frac{d(1/\bar{M}_n)}{dt} = k \quad (3)$$

$$\frac{1}{(\bar{M}_n)_t} - \frac{1}{(\bar{M}_n)_0} = kt \quad (4)$$

ここで、 $\bar{M}_n$ は数平均分子量を、添字 t , 0 はそれぞれ反応開始後の時刻を示す。分解反応が(4)式に従えば、分解反応時間 t と試料PBTの数平均分子量 $(\bar{M}_n)_t$ との関係より、主鎖中のエステル結合の開裂に伴う分解反応速度定数が求まることになる。

3.2 密閉系における熱分解反応の解放系との比較

PBTの成形には、熔融滞留時間は高々数十分までであるが、紡糸機、押出機のような密閉系で熔融ポリマーが滞留する工程を含む。そこで、実際に押出機を用いて温度および滞留時間を種々に変化させて実験を行い、吐出されるポリマーを条件ごとに採取し、その $\bar{M}_n$ を測定して、(4)式による解析を試みた。結果を図1に示す。図から明らかなように、 $1/\bar{M}_n$ と押出機中での滞留時間(熱分解時間)との関係はよい直線関係にあり、切片より求めた $(\bar{M}_n)_0$ の値は用いた試料PBTの数平均分子量

Fig. 1 Relation between $1/\bar{M}_n$ and residence time for PBT in extruder (closed system) at different temperatures.

Fig. 2 Relation between $1/\bar{M}_n$ and decomposition time for PBT under N_2 stream (open system) at different temperatures.

20,500ともよく一致し、密閉系での熱分解反応も(4)式によく従うことがわかった。また、勾配の温度依存性から求めた熱分解反応の活性化エネルギーは 41.5 kcal/mol であった。

上記の結果と比較するために行った不活性ガス気流下(解放系)での熱分解実験結果を図2に示す。この場合も実験結果は(4)式によく従い、熱分解反応はやはりエステル結合に関する0次反応で近似されることがわかる。反応速度定数の温度依存性から、解放系での熱分解反応の活性化エネルギーとして 38 kcal/mol が得られたが、この結果は Passalacqua ら¹⁾が 240~280°C の温度範囲で同様の不活性ガス気流下での解放系熱分解実験により求めた 41 kcal/mol とほぼ一致する。これらの実験結果から、PBT の実用的温度範囲における熱分解反応は密閉系、解放系とも同等のメカニズムで進行すると結論することができる。

PBT の熱分解反応では(1)式で示される第1段の反応にひき続いて下記のような第2段反応が起ることが考えられる。

[第2段反応]

特に、(8)式で生成する水がエステル結合の加水分解に関与し、密閉系では解放系よりもこの水が脱離しにくいため分解速度が速くなることが预期されたが、本実験の範囲内ではその効果は無視できる程小さかったものと考えられる。

3.3 熱分解反応による着色

PET は熱分解反応に伴って着色(黄変)することが知られている。そこで、PBT の熱分解反応に伴う色相変化を PET と対比して検討した。実験は熱分解反応速度が PET と PBT ではほぼ等しくなるような条件下で行い、カラーマシを用いて分解に伴う色相の変化を測定することによって比較した。予備実験の結果から、このような分解条件として、PET の場合は密閉系 290°C、PBT の場合は密閉系 248°C を選び、滞留時間の増加に伴う色相の変化を測定した。結果を図3に示す。色相の変化度 Δb は、黄変の度合を正、青変の度合を負で表示している。通常、肉眼で容易に判別可能な値は 0.5 程度の変化である。図3より明らかなように、PBT は PET で見られるような黄変は起らないという、非常に興味ある結果を得た。しかしながら、第2段階の分解反応それ自体が PET と PBT で非常に異なるとは考え難い。そこで、PET に関する熱分解着色機構を参考にして、PBT において着色の起らない理由を考えてみることにした。

Fig. 3 Comparison of coloration by thermal decomposition between PET and PBT.

PET の熱分解による黄変機構に関しては、Buxbaum⁸⁾が下記のような機構を提出している。

ここで、ビニルエステル 2 の重合 3 にひき続き、 β -水素の引抜きによるポリエン 4 の生成する経路は Zimmermann⁸⁾が、アセトアルデヒド 5 の縮合、脱水によるポリエンアルデヒド 6 の生成経路は Goodings⁹⁾が提示したものである。Buxbaum⁹⁾は両経路とも PET の着色に寄与していると報告している。PBT も類似の分解反応を受けると仮定すると、Zimmermann の提示した経路による最終生成物は 7 の様になり、4 の様な共役系を持たないことになる。また、PBT の熱分解反応においては PET の場合とは異なり、分解生成物としてアセトアルデヒドは生成されないため、Goodings の提示した経路によるポリエンの生成も起らないと考えられる。したがって、PBT が熱分解反応によって着色しない理由は PET のように共役系を有するポリエンが生成しないためと推論される。また、PBT の場合分解生成物であるテトラヒドロフランやブタジエンもこの条件下では着色の原因になり得ない。

3.4 中性加水分解挙動

本節では、PBTの加水分解挙動について検討し、PETの結果と比較して考察した。この場合も、熱分解反応と同じく、エステル結合の統計的分解を仮定して導かれた(4)式を用いて検討した。結果を図4に示す。実験した反応時間では約120℃付近から加水分解が顕著になり、160℃では短時間でもかなりの加水分解が起ることがわかった。また、図よりこの反応は固液の不均一反応であるにもかかわらず、熱分解反応と同様に(4)式によく従い、エステル結合に関する0次反応として近似できることがわかった。PETについても同様の実験を行ったところ、PBTと同様(4)式で整理できることが確認された。図5にPBTとPETの加水分解反応のArrheniusプロットを比較して示してあるが、同一温度ではPBTの加水分解反応速度はPETに較べて小さいことがわかる。また、PETに対する加水分解反応の活性化エネルギーとして27 kcal/mol、PBTに関しては21 kcal/molが得られ、PBTの加水分解反応の活性化エネルギーはPETに較べて若干低いことがわかった。PETに関してはRavensら¹¹⁾が加水分解反応の結果として生ずるカルボキシル末端基の含量を定量することにより、また、McMahonら¹²⁾はPETの分子量の低下をエステル結合についての1次反応として取扱うことにより、加水分解反応の活性化エネルギーとして、それぞれ26.9 kcal

Fig. 4 Relation between $1/\overline{M}_n$ and reaction time in the hydrolysis of PBT at different temperatures.

ギーとして 27 kcal/mol、PBT に関しては 21 kcal/mol が得られ、PBT の加水分解反応の活性化エネルギーは PET に較べて若干低いことがわかった。PET に関しては Ravens ら¹¹⁾ が加水分解反応の結果として生ずるカルボキシル末端基の含量を定量することにより、また、McMahon ら¹²⁾ は PET の分子量の低下をエステル結合についての 1 次反応として取扱うことにより、加水分解反応の活性化エネルギーとして、それぞれ 26.9 kcal

Fig. 5 Arrhenius plots for hydrolysis of PET and PBT.

/mol および 26~29 kcal/mol という値を得ているが、これらの値は本実験で得た値と実験誤差内でよく一致しているといえる。

一般に、エステルの加水分解反応は酸触媒で加速されることが知られている。ポリエステルの場合、合成工程で生成したカルボキシル末端基が加水分解反応の触媒として作用することが考えられる。もしそうであれば、加水分解反応によって生じたカルボキシル末端基も同様の寄与をすることが予測される。そこで、カルボキシル末端基含有量の異なる種々の PBT 試料を合成し、系に存在するカルボキシル基の加水分解反応速度に及ぼす影響を検討した。140℃で行った加水分解反応の結果を図6に示してあるが、予期されたように、系に存在するカルボキシル基は加水分解反応に非常に大きな影響を及ぼすことがわかった。したがって、耐加水分解性が要求される製品には、できるだけカルボキシル末端含量の低い PBT を使用することが好ましいことは明らかである。

Fig. 6 Effect of carboxyl group content in PBT on hydrolysis at 140°C.

PBT 中のカルボキシル末端基含量については、合成に使用した、触媒、熔融重縮合条件、固相重縮合反応条件などにより、かなりの程度まで制御が可能であることはすでに報告した^{10,18)}。さらに PET に対して特許文献¹⁴⁾で提案されているカルボキシル末端基を化学的に封鎖する耐加水分解反応性向上法は、その原理から考えて PBT にも応用可能と考えられ、これらの手段を利用して一層の製品寿命の延長が可能であると考えられる。

3.5 アルカリ性加水分解挙動

アルカリ水溶液で PET を処理すると分解反応は PET 試料の表面から進行し、分解された PET 分子は最終的にはテレフタル酸アルカリ塩として溶解除去し、試料の減量が起こる。しかしながら、この場合固体状態で残った

Table 1 Changes in molecular weight of the residual PET and PBT with increasing treatment times in aqueous NaOH solution at 120°C.

Sample	NaOH conc. (wt%)	Number average molecular weight				
		Treatment time (hr)				
		0	0.5	1.0	2.0	3.0
PET	5	21,000	20,500	20,000	20,000	20,000
PBT	5	18,500	18,500	18,500	18,000	18,000
PET	30	21,000	21,000	20,500	20,500	20,000
PBT	30	18,500	18,500	18,000	18,000	18,000

Fig. 7 Comparison of weight losses between PET and PBT as a function of the treatment time in aqueous NaOH solution at 120°C: ○ and ●, in 30wt.% aq. NaOH; △ and ▲, in 5wt.% aq. NaOH.

PET はほとんど加水分解を受けていないことが知られている¹⁶⁾。PET の場合、この現象は繊維製品の風合改良加工法として広く利用されている¹⁶⁾。表1および図7に PBT のアルカリ分解反応に関する実験結果を PET のそれと比較して示してある。表1の結果から明らかに、PBT のアルカリ分解反応は PET の場合と同様、大幅な減量を受けた後も残存ポリマーの分子量低下は非常に僅かであることが確認された。また、耐アルカリ性という観点からは PBT は PET よりかなり優れており、耐アルカリ性を要求される用途には PBT を利用する方が有利であることを示している。

4. 結 論

PBT の解放系と密閉系における熱分解反応および中

性とアルカリ存在下での加水分解反応を検討し、結果をPETの結果と対比して考察し下記の結論を得た。

1) PBTの熱分解反応は、解放系と密閉系において差異はほとんど認められず、活性化エネルギーはいずれも約40 kcal/molであった。

2) PBTの中性における加水分解反応は固液不均一反応であるにもかかわらず主鎖のランダム分解として取扱うことができ、分解反応の活性化エネルギーは21 kcal/molであることがわかった。この値はPETの場合(27 kcal/mol)に較べて若干低い。

3) PBTのアルカリ性加水分解反応はPETの場合と同様に表面から分解が進行し、残存部分の分子量低下はほとんど認められなかった。しかし、PBTはPETより耐アルカリ性に優れていることがわかった。

文 献

- 1) V. Passalacqua, F. Pilati, V. Zambani, B. Fortunato and P. Manaresi, *Polymer*, **17**, 1044 (1976)
- 2) Y. Sugimura and S. Tsuge, *J. Chromato. Sci.*, **17**, 269 (1979)
- 3) R. M. Lum, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **17**, 203 (1979)
- 4) P. G. Kelleher, G. H. Bebbington, D. R. Falcone, J. T. Ryan and R. P. Wentz, *Soc.*

Plast. Tech. Pap., **25**, 527 (1975)

- 5) E. P. Goodings, *Soc. Chem. Ind. Monograph (London)*, No. 13, 211 (1961)
- 6) H. A. Pohl, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5660 (1951)
- 7) I. Marshall and A. Todd, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 67 (1953)
- 8) H. Zimmermann, *Faserforsch. u. Textiltech.*, **13**, 481 (1962)
- 9) L. H. Buxbaum, *Angew. Chem. International Ed.*, **7**, 182 (1968)
- 10) 飯田 汎, 池内寛幸, 中沢俊二, 菅沼平六, 小松秀雄, 田中三千彦, *繊維学誌*, **43**, 251 (1987)
- 11) D. A. S. Ravens and I. M. Ward, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 150 (1961)
- 12) W. McMahon, H. A. Birdsall, G. R. Johnson and C. T. Camilli, *J. Chem. Eng. Data*, **4**, 57 (1959)
- 13) 菅沼平六, 池内寛幸, 山本善行, 平井 陽, 田中三千彦, *繊維誌投稿中*, (表題: ポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)の固相重縮合反応, 受付 No.: 86091)
- 14) W. W. Daniels, 特公昭 37-5821 (1962)
- 15) V. A. Shenai and N. K. Nayak, *Text. Dyer Printer*, **15**, Nov., 25 (1981)
- 16) 寺本義憲, 船越巧子, 鈴木由紀夫, *繊維工学*, **35**, 877 (1982)